



Badania fizyczno-chemiczne wód mineralnych Krynicy-Zdrój (cz. I)

Badania fizyczne

Sylvia Bodora*

Polska należy do krajów o niewielkich zasobach wód powierzchniowych nadających się do picia i potrzeb gospodarczych. Jednakże w Polsce są duże zasoby wody podziemnej nadającej się do bezpośredniej konsumpcji i butelkowania.

Dobrej jakości woda podziemna, zakwalifikowana na podstawie badań fizyczno-chemicznych, jako naturalna woda mineralna, nie zawiera szkodliwych domieszek z powierzchni ziemi, ani też ze ścieków odprowadzanych do ziemi. Naturalna woda mineralna z definicji może pochodzić tylko z dobrze izolowanych geologicznie zbiorników podziemnych powstałych we wczesnych okresach rozwoju naszej planety.

Skład chemiczny wód podziemnych zależy od sposobu zasilania, właściwości hydrodynamicznych warstwy wodonośnej, oddziaływania człowieka i bardzo różnych formacji geologicznych. Rozmaitości tych formacji, o różnej skali rozpuszczalności minerałów i różnych głębokości, z których woda jest eksploatowana powoduje, że wody te odznaczają się bardzo dużą mineralizacją, która jest ilościowym wyrazem składu chemicznego wody, czyli masa osadu pozostałego

po odparowaniu w temperaturze 105°C.

Na tej podstawie wydziela się wody: ultrasłódkie (do 0,1 g/dm³), normalne /słodkie/ (0,1-0,5g/dm³), akratopegi (0,5-1,0 g/dm³) i wody mineralne (powyżej 1g/dm³). Wśród wielu rodzajów wód mineralnych w Polsce występują m.in.: wody siarczkowe i siarczanowe, solanki, szczyawy (wody nasycone CO₂), wody radonowe, wody arsenowe, wody żelaziste.

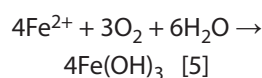
Badania fizyczne wody

Najważniejszymi właściwościami fizycznymi wody są: właściwości organoleptyczne (przezroczystość względnie mętność, barwa, smak, zapach), potencjał redoks, przewodność elektrolityczna, temperatura, radoczynność oraz gęstość i lepkość.

Badania wstępne

Przed rozpoczęciem właściwych badań wody określa się przy samym wypływie pewne jej właściwości fizyczne oraz organoleptyczne. W momencie wypłynięcia są na ogół doskonale przezroczyste i bezbarwne, jednak często po wydobyciu się na powierzchnię ziemi mętnieją wskutek utleniania się zawartych w nich jonów żelazawych,

które przekształcają się łatwo w wytrącający się koloidowy wodorotlenek żelazowy:



Dlatego część badań wody, m. in. badania organoleptyczne, przeprowadza się z wodą świeżo pobraną. Smak wody określa się przez pobranie do ust niewielkiej ilości wody. Powinien on odpowiadać charakterowi normalnych składników danego rodzaju wód mineralnych, bez niepożądanego posmaku. Zapach bada się wachając przelewaną do zlewki niedużą ilość wody pobranej z miejsca wypływu. Zapach powinien odpowiadać charakterowi normalnych składników danej wody [5].

Potencjał redukcyjno-oksydacyjny (erdoks Eh)

Warunki utleniająco-redukujące wpływają na przebieg wielu procesów zachodzących w wodach podziemnych. Ich ilościowej ocenie służy potencjał utleniająco-redukcyjny, zwany też potencjałem redoks.

Wartość potencjału utleniająco-redukcyjnego Eh wód podziemnych zmienia się w znacznym zakresie. Wysookie wartości potencjału Eh

odpowiadają warunkom utleniającym. Wysoki potencjał redoks spotykamy w utworach piaszczystych, bezpośrednio zasilanych wodami atmosferycznymi bogatymi w tlen. Wraz z głębokością na ogół szybko obniża się potencjał utleniająco-redukcyjny. Zależy to od intensywności dopływu wód infiltracyjnych, bogatych w tlen. Woda czysta w równowadze z tlenem atmosferycznym wykazuje potencjał redoks około 800 mV [2]. W konkretnych warunkach o wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego decyduje stosunek między utlenionymi a zredukowanymi formami pierwiastków, mogących występować na różnym poziomie utleniania [3][4].

Prawidłowy pomiar Eh wymaga:

- zachowania stanu gazowego charakteryzującego badaną warstwę wodonośną,
- dokonywania pomiaru przy stałym przepływie wody (w celu przeciwdziałania efektem elektrokinetycznym),
- zapewnienia wyjątkowej czystości urządzeń pomiarowych (naczyni i elektrod),
- przeprowadzenia badania przy temperaturze elektrod równej temperaturze badanej wody,



– zabezpieczenia urządzeń pomiarowych od wpływu pól elektrycznych (np. silnika pompy głębinowej).

Prawidłowe oznaczenie potencjału utleniająco-redukcyjnego jest możliwe także za pomocą sond, pozwalających na dokonanie bezpośrednio pomiaru.

Pomimo ogromnego znaczenia znajomości potencjału redoks przy interpretacji warunków hydrogeochemicznych, jego pomiary w Polsce wykonywane są rzadko. Wynika to z trudności poprawnego wykonania samego pomiaru [4].

Wpływ właściwości utleniająco-redukujących na stabilność mineralnych wód leczniczych Krynicy-Zdrój

Z braku dostępności do badań ocen właściwości utleniająco-redukcyjnych wód mineralnych Krynicy-Zdrój, przytoczę jako przykład jedyne dostępne opracowanie które zostało zamieszczone w kwartalniku Balneologia Polska, tom XLVI, rok 2004, zeszyt 1-2. Badanie wykonano w Zakładzie Tworzyw Uzdrawiskowych PZH w Poznaniu [1].

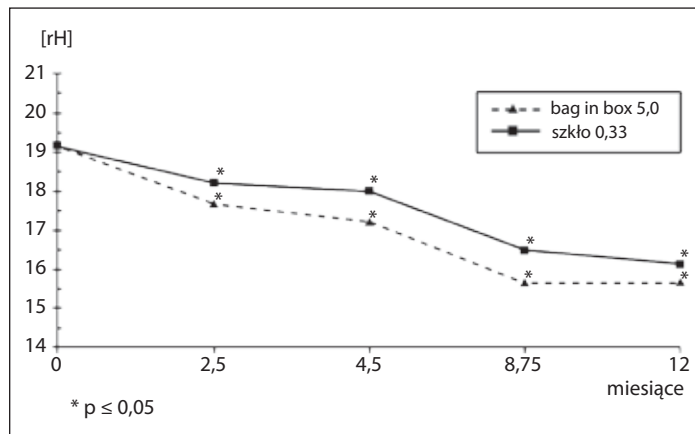
Badanie polegało na obserwacji zmieniających się parametrów utleniająco-reduku-

jących w konfekcjonowanych opakowaniach butelkowych i kartonach (bag in box) leczniczej wody mineralnej „Zuber” (2,19% szczawa wodorowęglanowo-sodowa, bromkowa, jodkowa, borowa) i „Słowinka” (0,4% szczawa wodorowęglanowo-magnezowo-sodowo-wapniowa) z Krynicy-Zdrój (tab. 1).

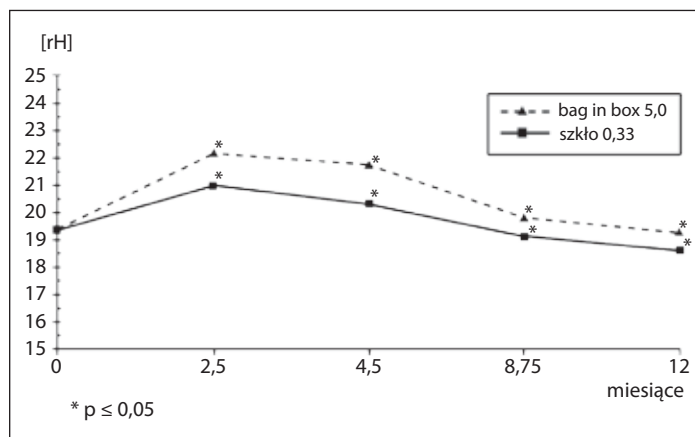
W próbkach wody wykonano pomiary: potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh), odczynu pH i przewodnictwa elektrycznego właściwego (tab. 2).

Po otrzymaniu od producenta opakowań z leczniczą wodą mineralną dokonano pierwszych pomiarów parametrów świeżej wody, a następnie wykonano po upływie 10, 18, 35 i 48 tygodni od daty produkcji. Cały okres badawczy musiał się mieścić w okresie przechowalniczym 12 miesięcy (rys. 1 i rys. 2).

Wyjściowe wartości rH dla wody „Zuber” i „Słowinka” są podobne. Pomiar dla wody „Zuber” (rys. 1) ma wyraźnie



Rys. 1. Zachowanie się wykładnika wodorowego rH opakowanej wody „Zuber” w czasie jej przechowywania [1]



Rys. 2. Zachowanie się wykładnika wodorowego rH opakowanej wody „Słowinka” w czasie jej przechowywania [1]

Tabela 2. Cechy fizyczno-chemiczne oraz organoleptyczne badanych wód [1]

Cechy fizyczno-chemiczne oraz organoleptyczne badanych wód				
Źródło	Odczyn (pH) (pomiar w laboratorium)	Przewodnictwo elektryczne [mS/cm] w 20 °C	Barwa [mg Pt/dm ³]	Mętność [mg SiO ₂ /dm ³]
„Zuber”	6,95	19,95	3,0	0,0
„Słowinka”	6,30	3,66	3,0	0,0

Tabela 1. Skład chemiczny badanych mineralnych wód leczniczych (podstawowe składniki chemiczne, składniki swoiste, a także gazy rozpuszczone w wodzie) [1]

Skład chemiczny badanych mineralnych wód leczniczych (podstawowe składniki chemiczne, składniki swoiste, a także gazy rozpuszczone w wodzie)											
Woda	Typ wody mineralizacja [mg/dm ³]	Zawartość [mg/dm ³]									
		Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Fe ²⁺	J ⁻	Br ⁻	HBO ₂	H ₂ SiO ₃	CO ₂
„Zuber”	CO ₂ , HCO ₃ ⁻ - Na+Br+J+B 21858,98	5150,00	111,42	399,82	15254,53	1,96	1,27	5,33	7,53	19,39	1100
„Słowinka”	CO ₂ , HCO ₂ ⁻ -Mg-Na-Ca 4003,66	340,00	250,10	273,36	3050,98	0,12	n.s.	n.s.	3,16	17,55	2300

tendencję spadkową. Natomiast „Słowinka” (rys. 2.) o okresie 10 tygodni od rozlania do butelek i opakowań bag in box wykazuje chwilowy wzrost wartości współczynnika redoks. Ostatecznie po tym okresie następuje tendencja niżkowa, ostatecznie osiągając wartość mniejszą od wyjściowej o $0,74 \pm 0,13$.

W miarę upływu czasu przechowywania wód w opakowaniach, obserwowano zmniejszenie wartości przewodnictwa elektrolitycznego w porównaniu z wartościami wyjściowymi średnio o: 4,91% dla wody „Słowinka” i 8,42% dla wody „Zuber” (tab. 3.) Obecność oraz wielkość stężenia CO₂ w wodzie wpływa w istotny sposób na jej odczyn oraz utrzymywanie w układzie niskiego potencjału redoks. W wyniku zmniejszania stężenia CO₂ rozpuszczonego w wodzie ulega zwiększeniu odczyn wody oraz zostaje naruszona równowaga hydrolyzy, np. wodorowęglanu żelaza(II). Żelazo Fe(III) utlenia się w postaci koloidalnej i wytrąca się z roztworu. Na podstawie badań stwierdzono, że wody lecznicze z małą kwasowością są mniej stabilne.

Wnioski:

- kupując lecznicze wody mineralne należy zwracać uwagę na termin przydatności do spożycia;
- w przypadku wody „Zuber” jest to zabieg niezbędny, ponieważ w tej wodzie występuje tendencja spadkowa stabilności rH w całym okresie przechowalniczym;
- natomiast przy zakupie wody „Słowinka” najkorzyst-

Tabela 3. Przedział wartości parametrów określających właściwości utleniająco-redukujące badanych rozlanych w opakowania jednostkowe mineralnych wód leczniczych [1]

Przedział wartości parametrów określających właściwości utleniająco-redukujące badanych rozlanych w opakowania jednostkowe mineralnych wód leczniczych				
Woda	Opakowanie jednostkowe [dm ³]	Odczyn (pH)	Potencjał elektrochemiczny E _h [mV]	Współczynnik redoks rH
„Zuber”	szkło 0,33 worki 5,0 (bag in box)	7,13 – 7,26 7,17 – 7,39	39,4 – 138,9 26,8 – 131,1	15,57 – 19,15 15,67 – 19,15
„Słowinka”	szkło 0,33 worki 5,0 (bag in box)	6,30 – 6,60 6,30 – 6,79	174,6 – 233,4 198,8 – 258,0	18,42 – 20,98 19,15 – 22,18

niejszy okres na spożycie to termin 9,5 miesiąca od daty produkcji;
- najkorzystniejsze jest picie wód u źródła lub jak najbliżej miejscowości Krynica-Zdrój co wiąże się z transportem wody w jednostce czasu.

Oznaczanie temperatury

Temperatura jest jedyną właściwością fizyczną wody niezależną od jej składu chemicznego, niemniej podstawową dla kształtowania chemizmu wód podziemnych. Znajomość temperatury wód podziemnych jest również nieodzowna do prawidłowej oceny innych jej cech chemiczno-fizycznych, zależnych od zmian temperatury, np. przewodności elektrycznej (w temperaturze 0°C lub 25°C), lepkości, szybkości reakcji hydrogeochemicznych (np. rozpuszczalność minerałów, rozpuszczalność gazów), odczyn pH. Wraz z obniżaniem temperatury wód podziemnych zwiększa się udział wody we wszystkich procesach, wzrasta aktywność gazów, a zwłaszcza CO₂ [3]. Wody powierzchniowe i zaskórne mają zmienną temperaturę zależną od pory roku, natomiast wody podziemne odznaczają się temperaturą stałą w granicach 8÷12°C przy głą-

bokościach ponad 35 m [2]. Przy jednoczesnym pomiarze temperatury wody i powietrza wynik podaje się w postaci ułamka, którego licznik oznacza temperaturę powietrza, mianownik oznaczana wodę:

$$T = \left(\frac{\text{temp.pow.}}{\text{temp.wody}} \right) [2]$$

gdzie:

- T – temperatura
- temp. pow. – temperatura powietrza
- temp. wody – temperatura wody oznaczanej

Oznaczanie temperatury wód mineralnych Krynicy-Zdrój

Do przeprowadzenia oznaczenia temperatury na wypływie wykorzystano wody mineralne: „Tadeusz” i „Mieczysław”. Pomiar wykonano w dniu 13.02.2009 r. o godz. 10:30 dla wody „Tadeusz” i godz. 12:00 dla wody „Mieczysław”.

„Tadeusz” – temp. wody na wypływie: 6°C, temp. otoczenia: -3°C

$$T = \left(\frac{-3^{\circ}\text{C}}{6^{\circ}\text{C}} \right)$$

„Mieczysław” – temp. wody na wypływie: 8°C, temp. otoczenia: 12°C

$$T = \left(\frac{12^{\circ}\text{C}}{8^{\circ}\text{C}} \right)$$

Oznaczone temperatury wód mineralnych „Tadeusz” i „Mieczysław” mieszczą się w przedziale temperatur charakteryzujących wody podziemne tj. od 8°C do 12°C dla wód o głębokości zalegania poniżej 35 m.

Przewodność elektrolityczna (konduktywność)

Na podstawie pomiaru przewodności, w przybliżeniu, można ocenić ilość rozpuszczonych substancji mineralnych. Przewodność wyrażona w μS/cm jest tego samego rzędu wielkości co wartość mineralizacji wody w mg/dm³. Przewodność elektrolityczna jest najczęściej mierzonym w terenie parametrem fizyczno-chemicznym wód podziemnych. Dostarcza ona informacji o wielkości mineralizacji wód, a więc w pewnych sytuacjach także o poziomie zanieczyszczeń. Związki organiczne występujące w wodzie dysocjują nieznacznie lub w ogóle nie dysocjują. Świeża destylowana woda ma przewodność rzędu 0,5÷2,0 μS/cm. Przewodność właściwa wód naturalnych waha się przeciętnie w granicach od 50 do 1000 μS/cm. Duży wpływ na wartość przewodności wód powierzchniowych mają ścieki i zanieczyszczenia przemysłowe.



Tabela 4. Przewodność [$\mu\text{S}/\text{cm}$] wód mineralnych Krynicy-Zdroju

	11/2008 r.	01/2009 r.	02/2009 r.
„Mieczysław”	3730	3600	3821
„Tadeusz”	-	3300	3418
„Zuber”	-	15910	16915
„Źródło miłości”	1814	-	-
„Bocianówka”	360	-	-
„Ciurkacz”	524	-	-

Tabela 5. Wyniki pomiarów pH wód mineralnych Krynicy-Zdroju

	11/2008 r.	01/2009 r.	02/2009 r.
„Mieczysław”	6,29	6,93	6,38
„Tadeusz”	-	6,81	6,31
„Zuber”	-	7,34	7,22
„Źródło miłości”	6,03	-	-
„Bocianówka”	6,76	-	-
„Ciurkacz”	6,77	-	-

we, gdzie przewodność może sięgnąć 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [4] [2]. Przewodność wody wiąże się z jej twardością. Im woda jest bardziej twarda tym jej przewodność elektrolityczna jest większa.

Oznaczanie parametru przewodności elektrolitycznej wód mineralnych Krynicy-Zdrój

Pomiaru przewodności dokonano w listopadzie 2008 r.

i w styczniu i lutym 2009 r. Próbki wody pobierano w godzinach porannych do brązowych butelek o pojemności 0,5 l. W temperaturze $+4^{\circ}\text{C}$ zostały dostarczone do miejsca pomiaru. Pomiaru dokonano po 24 godzinach od chwili pobrania ze źródła (tab. 4.). Równolegle dokonano pomiaru odczynu pH (tab. 5.).

Największą przewodność odnotowano w wodzie „Zuber”,

co potwierdza dużą ilość rozpuszczonych substancji mineralnych. Zależność ta zachodzi także w wodach „Mieczysław” i „Tadeusz”, gdzie obydwie wody mają podobną ilość rozpuszczonych substancji mineralnych. Wody „Bocianówka” i „Ciurkacz” ze względu na niską przewodność (360 i 524 $\mu\text{S}/\text{cm}$) możemy zaliczyć do płytko występujących wód zasilanych deszczówką,

ponieważ tak niska przewodność charakteryzuje naturalne wody.

W celu sprecyzowania wniosków zrobiono analizę porównawczą wody powierzchniowej rzeki Kłodnicy. W okresie od listopada 2008 r. do lipca 2009 r. odnotowano 39 pomiarów przewodności. Pomiaru wykonano na odcinku rzeki Kłodnicy o długości 40 km od Katowic do Gliwic.

opcode.pl - rozwiązania internetowe dla laboratoriów

Oferujemy:

- projektowanie stron internetowych
- tworzenie portali
- "odświeżenie" wyglądu i funkcjonalności strony
- bieżącą aktualizację serwisów internetowych
- pozycjonowanie w wyszukiwarkach internetowych (Google, Bing)
- doradztwo w zakresie IT

Kontakt:
 Opcode
 ul. Imielińska 79
 41-407 Imielin
 tel. (32) 49 43 350
 e-mail: lab@opcode.pl

www.lab.opcode.pl

Tabela 6. Średnie temperatury krynickich wód mineralnych [wg Jarocka A.,5]

Źródło	Temperatura [°C]
„Zdrój Główny”	9,6
„Jan”	12,0
„Józef”	6,9
„Mieczysław”	8,5
„Słowinka”	12,5
„Tadeusz”	12,5
„Zuber I”	13,0
„Zuber” II”	8,0
„Zuber III”	11,5

Najmniejszą przewodność odnotowano na stanowisku 1. w odległości 3,5 km od źródła rzeki co jest zgodne z charakterystyką, ponieważ górny bieg jest mało zanieczyszczony. Od stanowiska 3. do stanowiska 7. odnotowano systematyczny wzrost przewodności ze względu na silnie zurbanizowany teren

i wiążące się z tym zanieczyszczenia, których przewodność jest odzwierciedleniem. Największą wartość odnotowano na stanowisku nr 4 w lutym 2009 r. Można sądzić, że są to ścieki przemysłowe ponieważ to właśnie one mogą osiągnąć 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na ostatnich 8 km. przewodność wyraźnie spada. Tak jak przedstawiłam w charakterystyce rzeki, jej dolny odcinek systematycznie się oczyszcza. Wszystkie wyniki mieszczą się w granicy od 50 do 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, co odpowiada przewodności wód naturalnych.

Przewodność wód mineralnych jest proporcjonalna do oznaczonych sum składników stałych (Jarocka A. 1970):

„Mieczysław” – 4455,12 mg/dm^3
 „Tadeusz” – 3624,91 mg/dm^3
 „Zuber” – 21858,98 mg/dm^3
 „Źródełko Miłości” – słaba szczała wodorowęglanowo-

-magnezowo-sodowo-wapniowa, żelazista.

Na podstawie oceny mineralizacji można łatwo ocenić wielkość pomiaru przewodności. Porównanie wyników przewodności wód mineralnych (wody podziemne) i rzeki Kłodnicy (wody powierzchniowe) wyraźnie widzimy różnice parametrów różniące te dwa zbiorniki wód. Rzeka Kłodnica mieści się w parametrach oznaczalności dla wód powierzchniowych w zakresie do 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, natomiast wody mineralne wykazują dużą mineralizację umożliwiającą większe przewodnictwo prądu elektrycznego.

**Opracowano na podstawie pracy inżynierskiej napisanej pod kierunkiem dr. hab. Rajmunda Michalskiego prof. ŚWSZ - dziekana Wydziału Nauk Społecznych i Technicznych*

Literatura

[1] Drobnik M. 2004 – Ocena w właściwości utleniająco-redukujących niektórych mineralnych wód leczniczych stosowanych poza uzdrowiskiem. Balneologia Polska, tom XLVI, zeszyt 1-2, s.41-47
 [2] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerze J. 1999 – Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wydawnictwo Arkady
 [3] Maciaszczyk A. /redakcja naukowa/ 2006 – Podstawy hydrogeologii stosowanej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
 [4] Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002 – Hydrogeochemia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
 [5] Szmytówna M., 2007 – Poznańska balneochemia. Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego, Poznań

Zostań członkiem

Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych

POLLAB



www.pollab.pl